

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-363140

(43)Date of publication of application : 16.12.1992

(51)Int.Cl.

B01J 23/74
C01B 3/40

(21)Application number : 03-010865

(71)Applicant : TOYO ENG CORP

(22)Date of filing : 31.01.1991

(72)Inventor : NUMAGUCHI TORU
KIKUCHI KATSUTOSHI
OSAKI KOZO

(54) CATALYST AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently produce a catalyst used for steam reforming of hydrocarbon, etc., using a heat resistant carrier such as alumina or silica and Ni as the principal catalytic component, having high activity and hardly undergoing deposition of carbon.

CONSTITUTION: A soln. contg. Ni is impregnated into a catalyst carrier, dried and subjected to reduction treatment. The carrier is then heat-treated at 30-110° C in a CO atmosphere and fired at 150-600° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-363140

(43)公開日 平成4年(1992)12月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/74	3 2 1 M	8017-4G		
C 0 1 B 3/40		9041-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 3 頁)

(21)出願番号	特願平3-10865	(71)出願人	000222174 東洋エンジニアリング株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
(22)出願日	平成3年(1991)1月31日	(72)発明者	沼口 徹 千葉県千葉市小中台町435-1 稲毛スカ イタウン7-1002
		(72)発明者	菊地 克俊 千葉県千葉市高田町1066-8
		(72)発明者	大崎 功三 千葉県船橋市大穴北3-3-3
		(74)代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 触媒及び触媒の製法

(57)【要約】

【目的】 炭化水素等の水蒸気改質用として用いられる、アルミナ、シリカなどの耐熱性担体を使用し、ニッケルを触媒活性の主成分とした触媒であって、活性が高く、炭素析出が起こりにくい触媒を効率良く製造する。

【構成】 触媒の担体に、ニッケルを含有する溶液を含浸、乾燥させたのち、還元処理し、一酸化炭素雰囲気下30~110℃の温度で熱処理し、次いで150~600℃の温度で焼成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒の担体に、ニッケルを含有する溶液を含浸、乾燥させたのち、還元処理し、一酸化炭素雰囲気下30～110℃の温度で熱処理し、次いで150～600℃の温度で焼成した触媒。

【請求項2】 担体がアルミナである請求項1記載の触媒。

【請求項3】 触媒の担体に、ニッケルを含有する溶液を含浸、乾燥させたのち、還元処理し、一酸化炭素雰囲気下30～110℃の温度で熱処理し、次いで150～600℃の温度で焼成することを特徴とする触媒の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭化水素等を水蒸気改質して水素、一酸化炭素含有混合ガスを製造する等のために使用する、アルミナに代表される担体にニッケルを担持させた触媒に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 炭化水素等の水蒸気改質用としてアルミナ、シリカなどの耐熱性担体を使用し、ニッケルを触媒活性の主成分とした触媒を使用することは既に知られている。しかし、従来のこれらの触媒には活性をより高め炭素析出をより起こしにくくすることが求められている。斯かる問題に対する一つの解決策として、本出願人らは先に特願平2-164432号において、 α -アルミナを主体とするアルミナ多孔体に酸化ニッケルを担持させ、仕込みニッケルの一部あるいは全部をニッケルアルミネートに変換した水蒸気改質触媒を提案した。この触媒はニッケルの分散の向上により上記問題を解決したとみられるものであるが、更にその後検討した結果、ニッケルアルミネートの生成に高温処理を要する点及び使用前のニッケルアルミネートのニッケルへの還元に長時間を要する点に多少の問題があった。

【0003】

【課題を解決するための手段】 この問題の解決につき本発明者等は更に研究を進めた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は触媒の担体に、ニッケルを含有する溶液を含浸、乾燥させたのち、還元処理し、一酸化炭素雰囲気下30～110℃の温度で熱処理し、次いで150～600℃の温度で焼成した触媒、及び触媒の担体に、ニッケルを含有する溶液を含浸、乾燥させたのち、還元処理し、一酸化炭素雰囲気下30～110℃の温度で熱処理し、次いで150～600℃の温度で焼成することを特徴とする触媒の製法に関する。

【0004】 本発明に適する担体は、 SiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 と SiO_2 の混合物、ゼオライトなど各種挙げられるが、アルミナが代表的であり、とりわけ高純度酸化アルミニウム多孔体で、見掛け孔率50乃至80%、好ましくは50乃至70%の多孔組織体であり、孔径0.1乃至0.5

μm の範囲内の細孔容積が0.2 ml/g以上であり、孔径0.5 μm 以上10 μm 以下の範囲内の細孔容積が0.05 ml/g以上であり、成分中に酸化アルミニウムを98重量%以上含有する α -アルミナが好ましく用いられる。このような担体上に活性成分としてニッケルを与えてから本発明特有の上記熱処理及び焼成を行うことにより、ニッケルを酸化ニッケルに換算して触媒全体重量中一般に3乃至20重量%、好ましくは5乃至15重量%、特に好ましくは5乃至10重量%含有させると、炭化水素等の水蒸気改質等に優れた性能を持つ本発明の触媒が得られる。本発明による触媒の性能が優れるのは、一酸化炭素による熱処理（以下C0処理と略記する）により、担持されているニッケル成分がニッケルカルボニル化合物となり、次の焼成により担体上にニッケル金属として高分散され、活性の高い微細ニッケル粒子が得られるためと思われる。

【0005】 本発明の触媒はメタン等の低級炭化水素の水蒸気による改質に好適である。担体とする例えば α -アルミナ多孔体へのニッケル成分の付加の手段は、特に制限されるものではないが、ニッケル成分が可及的に大なる表面積を以て担体の多孔体組織中に均質に分布されることが必要であり、周知手段であるニッケル塩溶液への浸漬による方法が適当である。例えば、前記性状を有する α -アルミナを硝酸ニッケルの水溶液に浸漬し、水溶液が多孔体中心部分まで浸透した後、自然乾燥し、次に常法により100～130℃程度の強制乾燥、常法の焼成、還元のもの、一酸化炭素雰囲気下の熱処理、次いで焼成を施すことにより本発明の触媒が得られる。この熱処理には例えば一酸化炭素雰囲気の流通下、好ましくは内部循環式の閉鎖系で加熱すればよい。又、一酸化炭素雰囲気にもたす前に先ず真空（減圧）雰囲気とするのが好ましい。常圧下の熱処理の場合、熱処理温度は30～110℃が好ましく、50～90℃がより好ましく、60～80℃が最も好ましい。圧力を上げれば熱処理時間は短縮できる。熱処理時間は1～10時間が適当である。担持されたニッケルが多い程、熱処理温度が低い程、熱処理時間を長くするとよい。70～80℃で焼成し、酸化ニッケル換算8%程度のニッケルを担持する触媒を得るには通常4～8時間程度の熱処理がなされればよい。この後、加熱の温度を150℃以上、好ましくは200℃以上、最も好ましくは250～600℃に1～2時間以上保持して焼成した後、系内を窒素置換して常温に降温することにより本発明の触媒が得られる。焼成温度がこの範囲より低いと触媒活性の向上が少なく、また高いと触媒使用時の事前還元処理に長時間を要することになり何れも好ましくない。

【0006】 C0処理及び焼成後の焼成後触媒中のニッケルの微細化の程度は次の方法で確かめられる。即ち、触媒のX線回折分析を行い、 $2\theta=44.5^\circ$ に現れる0価ニッケルのピークの半値幅（ラジアン）において、C0処理及び焼成したものの半値幅、C0処理及び焼成していない

ものの半値幅に対する比をW比とすると、W比は1.5以上が好ましく、1.7以上がより好ましい。通常、W比を3.0～5.0位までとすれば本発明の目的は達成される。尚、例えば前記アルミナ担体に常法によりニッケル塩を含有させたものに、常法の還元処理を行ったところ、触媒中のニッケル粒径は、X線回折の半値幅法によれば1000～1500Å（オングストローム）であった。本発明の触媒は、担体に、触媒使用時には、常法による還元ニッケルに対するCO処理と焼成により生じた微細活性ニッケルが均一に分散されていることにより、アルカリ金属元素等の添加なしで従来品市販品に比べて炭素析出による活性低下が極めて小となると考えられる。本発明には、アルカリ金属元素等の添加は必須ではないが、これらの添加は本発明の目的を害さない範囲で行いうる。

【0007】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0008】実施例1

孔径0.1乃至0.5 μm の細孔容積が0.22ml/g、孔径0.5 μm 以上10 μm 以下の細孔容積が0.07ml/gの細孔構造を有する平均粒径5 μm の純度98%以上の α -アルミナ多孔体を、硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 1.3kgを水に溶解し全量を1リットルとした溶液に浸漬した後、一昼夜自然乾燥し、その後120℃において6時間乾燥後、さらに加熱し、5乃至6時間かけて750℃にし、この温度で5時間保持した。その後、加熱の温度を800℃に上昇させて、水蒸気、メタンにて、水蒸気モル数とメタンが有する炭素数の比S/C=7.0、空間速度SVo=1000h⁻¹にて20時間還元した。更に、触媒を一旦5mmHg以下の減圧下に*

*1時間置いてから、一酸化炭素雰囲気下で温度70～80℃、圧力0.1kg/cm²・Gとして、4時間保持した後、280℃で1時間焼成してから窒素置換して本発明の触媒を得た。この触媒はニッケルを酸化ニッケルに換算して8.6重量%含有していた。W比は1.7であった。これを触媒Aと略記する。上記触媒Aの製造に於いてCO処理以降の処理を省いたものを触媒A-0と略記する。また上記触媒Aの製造に於いてCO処理温度、CO処理時間を夫々20～30℃、10時間とした以外は触媒Aと同様にして得たニッケル含量も同じ触媒を触媒A-1と略記する。A-0とA-1のW比は1.0であった。更に上記触媒Aの製造に於いてCO処理温度、CO処理時間を夫々110～120℃、4時間とした以外は触媒Aと同様にして得たニッケル含量も同じ触媒を触媒A-2と略記する。A-2のW比は1.3であった。上記触媒を夫々内径12.3mmの反応管に充填した後、触媒層の温度を800℃に上昇させて、水蒸気、メタンにて、水蒸気モル数とメタンが有する炭素数の比S/C=7.0、空間速度SVo=1000h⁻¹にて4時間還元した後、水蒸気改質実験に使用した。反応条件は、S/C=3.0、反応圧力P=0.1kg/cm²・G、SVo=8000h⁻¹として、メタンと水蒸気を反応管内に供給した。反応生成物は冷却器、ガス計量器を経て得られ、ガスクロマトグラフィーによって分析された。この反応を継続して500時間実施した。表1に実験結果を示す。活性低下の著しいものは、100時間で実験を打ち切った。なお反応時間0は還元直後の反応開始時である。

【0009】

【表1】

表 1

触媒	反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	反応生成ガス組成(vol%)			
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
A	0	650	75.6	10.9	10.8	2.7
	500	650	75.6	10.9	10.8	2.7
A-0	0	650	75.5	10.8	10.8	2.9
	100	650	73.8	10.5	10.6	5.1
A-1	0	650	75.3	10.7	10.8	3.2
	100	650	73.4	10.6	10.4	5.6
A-2	0	650	75.5	10.9	10.7	2.9
	100	650	74.6	10.5	10.8	4.1

【0010】触媒Aでの実験結果は平衡に近い値が示され活性が高かった。また、活性低下もほとんど見られなかった。触媒A-0、A-1、A-2は若干のバラツキ

はあるが、ほぼ高い初期活性を示した。しかし、活性低下が大きかった。